

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 5 - 7 0 7 1 2

(43) 公開日 平成 5 年 (1993) 3 月 23 日

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F 1	技術表示箇所
C09D 4/00	PDZ	7921-4J		
C08F299/06	MRX	7442-4J		
C09D 4/00	PDQ	7921-4J		
175/16	PHU	8620-4J		

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平 3 - 2 3 0 4 0 7

(22) 出願日 平成 3 年 (1991) 9 月 1 0 日

(71) 出願人 0 0 0 0 0 3 3 2 2
大日本塗料株式会社
大阪府大阪市此花区西九条 6 丁目 1 番 1 2
4 号

(71) 出願人 0 0 0 0 0 6 0 3 5
三菱レイヨン株式会社
東京都中央区京橋 2 丁目 3 番 1 9 号

(72) 発明者 佐藤 三男
愛知県名古屋市東区砂田橋 4 - 1 - 6 0
三菱レイヨン株式会社商品開発研究所内

(74) 代理人 弁理士 中村 稔 (外 7 名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 型内被覆組成物

(57) 【要約】

【目的】 耐候性、耐水性、耐薬品性等に優れ、中塗塗装や上塗塗装が不要な 1 コート仕上げが可能な被膜を形成し得る型内被覆組成物を提供することにある。

【構成】 (A) (i) 下記一般式 (I) で示されるウレタンアクリレート又はウレタンメタクリレート 1 0 ~ 7 0 重量%、

$$R_3O-(CONHR_1NHCOR_2O)_mCONHR_1NHCOR_2O \cdots (I)$$

(式中 m は 1 ~ 1 0 の整数、 R_1 はジイソシアネート化合物のイソシアネート基を除いた部分、 R_2 はジオール化合物のヒドロキシル基を除いた部分であり、かつ R_1 又は R_2 は脂肪族の環構造を持っているもの、 R_3 はヒドロキシル基含有アクリレート又はメタクリレートのヒドロキシル基を除いた部分である。)

(ii) ガラス転移温度が 3 0 °C 以上である熱可塑性高分子 5 ~ 5 0 重量%および

(iii) ラジカル重合性モノマー 2 5 ~ 7 0 重量%からなるビビクル成分、(B) 離型剤および (C) 重合開始剤を含有する、繊維強化プラスチック成形物の型内被覆組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) (i) 下記一般式 (I) で示されるウレタンアクリレート又はウレタンメタクリレート 10～70 重量%、



(式中 m は 1～10 の整数、R₁ はジイソシアネート化合物のイソシアネート基を除いた部分、R₂ はジオール化合物のヒドロキシル基を除いた部分であり、かつ R₁ 又は R₂ は脂肪族の環構造を持っているもの、R₃ はヒドロキシル基含有アクリレート又はメタクリレートのヒドロキシル基を除いた部分である。)

(ii) ガラス転移温度が 30℃ 以上である熱可塑性高分子 5～50 重量% および

(iii) ラジカル重合性モノマー 2.5～7.0 重量% からなるビヒクル成分、

(B) 離型剤および

(C) 重合開始剤

を含有する、繊維強化プラスチック成形物の型内被覆組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、繊維強化プラスチック成形物表面のピンホールやファイバーパターンなどの表面欠陥をカバーして外観品質を改良し、耐候性、耐水性、耐薬品性等の耐久品質を向上せしめることが可能で、かつ 1 コート仕上げが可能な 1 液性型内被覆組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術及びその解決すべき課題】 シートモールディングコンパウンド (SMC)、バルクモールディングコンパウンド (BMC)、スタンパブルシート等の熱硬化性樹脂もしくは熱可塑性樹脂をマトリックスとする、ガラス繊維、カーボン繊維、有機繊維、ミネラル繊維等の繊維強化プラスチック成形材料から得られる成形物は、機械的強度、成形性などに優れ、かつ軽量であることから、金属に代る材料として、パラボナアンテナ等の電気機器、自動車外板、住宅設備部品などの分野に広く利用されている。

【0003】 しかしながらこれらの成形物は、ピンホール、巣穴、微小クラック、ファイバーパターンなどの表面欠陥を有しており、また光沢も低く、外観品質が悪く、さらに耐候性、耐水性、耐薬品性等が悪く、硬度も低いといった問題点があった。従って、これらの成形物は、通常塗料を塗装し、表面に保護被膜を形成させているが、前述の通り成形物は多くの表面欠陥を有しているため、スプレー等の通常の塗装手段にて塗装しても、平滑性等の外観に優れた被膜が形成しにくく、また附着性も低く、さらに塗装作業性等も悪いといった問題点があった。そのためこれら問題点を解決する方法として、型内被覆方法が提案されている。例えば、特許第 3184

527 号、4076788 号、4668460 号等参照。

【0004】 ところが、この型内被覆方法は、特殊な方法であるため、従来の塗料は、そのままでは使用困難であった。従って、近年型内被覆方法に適した型内被覆組成物が開発されている。例えば、特公昭 54-13273 号、特公昭 59-15137 号、特公昭 59-19583 号等参照。しかしながらこれら型内被覆組成物は、プライマーとしての機能を持つものであり、得られた被膜上に、さらに中塗塗装、上塗塗装を施すことを前提としており、前記被膜のみからなるものは、耐候性が悪く、変色やチョーキングが発生しやすく、また耐水性も悪く、ブリストアが発生しやすく、さらに耐薬品性等も悪いものであった。

【0005】 本発明者等は、このような現状に鑑み、鋭意検討した結果、前記問題点を解消した、耐候性、耐水性、耐薬品性等に優れ、その故、中塗塗装や上塗塗装が不要な 1 コート仕上げが可能な被膜を形成し得る型内被覆組成物を見出し、本発明に到ったものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】 すなわち本発明は

(A) (i) 下記一般式 (I) で示されるウレタンアクリレート又はウレタンメタクリレート 10～70 重量%、



(式中 m は 1～10 の整数、R₁ はジイソシアネート化合物のイソシアネート基を除いた部分、R₂ はジオール化合物のヒドロキシル基を除いた部分であり、かつ R₁ 又は R₂ は脂肪族の環構造を持っているもの、R₃ はヒドロキシル基含有アクリレート又はメタクリレートのヒドロキシル基を除いた部分である。)

(ii) ガラス転移温度が 30℃ 以上である熱可塑性高分子 5～50 重量% および

(iii) ラジカル重合性モノマー 2.5～7.0 重量% からなるビヒクル成分、

(B) 離型剤および

(C) 重合開始剤

を含有する、繊維強化プラスチック成形物の型内被覆組成物に関するものである。

【0007】 以下本発明について詳細に説明する。本発明の型内被覆組成物は、後述する特定のウレタンアクリレート又はウレタンメタクリレート（以下アクリレート又はメタクリレートを「(メタ)アクリレート」と表わす。）と熱可塑性高分子とラジカル重合性モノマーを主成分とするビヒクル成分 (A)、離型剤 (B) および重合開始剤 (C) を必須成分とし、さらに必要に応じ改質用樹脂、顔料、その他各種添加剤等を配合したものから構成されるものである。

【0008】 ビヒクル成分 (A) を構成する前記ウレタンアクリレート又はメタクリレートは下記一般式 (I) で示されるものである。

3

$R_1O-(CONHR_2NHCO-OR_3)_m-(CONHR_2NHCO-OR_3)_n$ (1)

(式中 m は 1 ~ 10 の整数、 R_1 はジイソシアネート化合物のイソシアネート基を除いた部分、 R_2 はジオール化合物のヒドロキシル基を除いた部分であり、かつ R_1 又は R_2 は脂肪族の環構造を持っているもの、 R_3 はヒドロキシル基含有アクリレート又はメタクリレートのヒドロキシル基を除いた部分である。) ウレタン (メタ) アクリレートはジイソシアネート化合物、ジオール化合物およびヒドロキシル基含有 (メタ) アクリレートを、一括混合して反応させることによって得ることができ、また、他の方法として、ジオール化合物とジイソシアネート化合物とを反応させて、1 分子あたり 1 個以上のイソシアネート基を含むウレタンイソシアネート中間体を形成し、ついで、この中間体とヒドロキシル基含有 (メタ) アクリレートとを反応させる方法、ジイソシアネート化合物とヒドロキシル基含有 (メタ) アクリレートとを反応させて、1 分子あたり 1 個以上のイソシアネート基を含むウレタン (メタ) アクリレート中間体を形成し、ついで、この中間体とジオール化合物とを反応させる方法等が挙げられる。

【0009】ジイソシアネート化合物としては、各種公知のものを用いることができ、その具体例としては、1, 2-ジイソシアナトエタン、1, 2-ジイソシアナトプロパン、1, 3-ジイソシアナトプロパン、ヘキサメチレンジイソシアネート、リンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ダイマー酸ジイソシアネート、ビス (4-イソシアナトシクロヘキシル) メタン、メチルシクロヘキサン 2, 4-ジイソシアネート、メチルシクロヘキサン 2, 6-ジイソシアネート、1, 3-ビス (イソシアナトメチル) シクロヘキサン、1, 3-ビス (イソシアナトエチル) シクロヘキサン、3-イソシアナトメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート、1, 3-ビス (イソシアナトメチル) ベンゼン、1, 3-ビス (イソシアナト-1-メチルエチル) ベンゼン等をあげることができる。

【0010】これらジイソシアネートは、単独でもまたそれら相互の混合物として用いても良い。これらの中で好ましいものは、その構造中に脂肪族の環構造を持っているものであり、特に好ましいものは、3-イソシアナトメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート、1, 3-ビス (イソシアナトメチル) シクロヘキサン、又はビス (4-イソシアナトシクロヘキシル) メタンである。

【0011】ジオール化合物の具体例としては、アルキルジオール、ポリエーテルジオール、ポリエステルジオール等を挙げることができる。アルキルジオールとしては、例えば、エチレングリコール、1, 3-ブタンジオール、プロピレングリコール、2, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、2-エチルブタン-1,

4

4-ジオール、1, 5-ペンタジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 7-ヘプタジオール、1, 8-オクタジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカジオール、1, 9-デカジオール、1, 4-シクロヘキサジオール、1, 4-ジメチロールシクロヘキサン、4, 8-ジヒドロキシトリシクロ [5, 2, 1, 0] デカン、4, 8-ビス (ヒドロキシメチル) トリシクロ [5, 2, 1, 0] デカン、2, 2-ビス (4-ヒドロキシシクロヘキシル) プロパン、2, 2-ジエチルプロパン-1, 3-ジオール、2, 2-ジメチルプロパン-1, 3-ジオール、3-メチルブタン-1, 4-ジオール、2, 2-ジエチルブタン-1, 3-ジオール、4, 5-ノナンジオール、および 2-ブテン-1, 4-ジオール等が挙げられる。

【0012】ポリエーテルジオールとしては、既知の方法によりアルデヒド、アルキレンオキサイド、またはグリコールの重合により合成されるものを用いることができ、例えば、ホルムアルデヒド、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、テトラメチレンオキサイド、エピクロルヒドリンなどを適当な条件でアルキルジオールに付加重合させて得られるポリエーテルジオールを挙げることができる。

【0013】また、ポリエステルジオールとしては、飽和または不飽和のジカルボン酸および、またはそれらの酸無水物と過剰のアルキルジオールとを反応して得られるエステル化反応生成物、およびアルキルジオールにヒドロキシカルボン酸および、またはその内部エステルであるラクトン及び/又は分子間エステルであるラクチドを重合して得られるエステル化反応生成物を用いることができる。

【0014】飽和または不飽和のジカルボン酸としては、例えば、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、メチルコハク酸、2, 3-ジメチルコハク酸、ヘキシルコハク酸、グルタン酸、2, 2-ジメチルグルタル酸、3, 3-ジメチルグルタル酸、3, 3-ジエチルグルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、1, 2-シクロヘキサジカルボン酸、1, 3-シクロヘキサジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサジカルボン酸、1, 1-シクロブタンジカルボン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、テトラクロロフタル酸、マレイン酸、フマル酸、アコニチン酸、イタコン酸、シトラコン酸、メサコン酸、ムコン酸およびジヒドロムコン酸および上記酸のハロおよびアルキル誘導体等を挙げることができる。

【0015】ヒドロキシカルボン酸としては、乳酸、グリコール酸、 α -ヒドロキシラク酸、 β -ヒドロキシラク酸、 α -ヒドロキシイソラク酸、ヒドロキシアセアリン酸、レシノレン酸、 γ -ヒドロキシ吉草酸等が挙げられる。以上に挙げたジオール化合物は、単独でもまたそれら相互の混合物として用いても良い。

【0016】又、以上に挙げたジオール化合物の中で好ましいものは、その構造中に脂肪族の環構造を持っているものであり、特に好ましいものは、4,8-ビス(ヒドロキシメチル)トリシクロ(5,2,1,0^{2,3})ヘキサン、2,2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパン又はこれらにアルキレンオキシドを付加させたポリエーテルポリオール又はラク톤を付加させたポリエステルポリオールである。

【0017】なお本発明において使用されるウレタン(メタ)アクリレートは、得られる被膜の成形物に対する付着性及び耐候性を向上させるためにその構造中に脂肪族の環構造を持っている事が必要であり、そのため、前述の通りジイソシアネート化合物、ジオール化合物の少なくとも一方に脂肪族の環構造を持っているものを使用する。ヒドロキシ基含有アクリレートとしては各種公知のものを用いることができ、その具体例としては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-ブromo-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-クロロ-1-(ヒドロキシメチル)エチル(メタ)アクリレート、2-ブromo-1-(ヒドロキシメチル)エチル(メタ)アクリレート等を挙げることができる。

【0018】本発明において使用されるウレタン(メタ)アクリレートは、以上説明したジイソシアネート化合物、ジオール化合物およびヒドロキシ基含有(メタ)アクリレートを反応せしめて得られた前記一般式(1)で示される構造を有するものであり、式中mは1~10の整数であり、mが10より大きくなると被覆組成物の硬化性が悪くなり、また得られた被膜の強靱性等が悪くなるので好ましくない。

【0019】ビヒクル成分(A)を構成する前記熱可塑性高分子は、得られる被膜の成形物に対する付着性を向上させるために配合するものであり、具体的にはアクリル系ポリマー、ポリエステル系ポリマー等のポリマーを代表的なものとして挙げることができるがこれらに限定されるものではない。アクリル系ポリマーとしては、各種公知のアクリル系モノマーを、各種公知の方法で重合したものを用いることができ、アクリル系モノマーとしては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等を挙げることができる。又、アクリル系ポリマーには、スチレン、ビニルトルエン、酢酸ビニル等のビニル系モノマー等を共重合することができる。ポリエステル系ポリマーとしては、前記ポリエステルポリオールの具体例の例示の中に記載した飽和または不飽和のシカルボン酸及び/またはそれらの酸無水物と、同じくポリエステルポリオールの具体例の例示の中に

記載したアルキルジオールとを反応して得られるエステル化反応生成物を挙げる事ができる。

【0020】なお、熱可塑性高分子は、ガラス転移温度30℃以上のものを使用する必要がある、それより低いと得られる被膜の耐熱性が低下するので好ましくない。ビヒクル成分(A)を構成する前記ラジカル重合性モノマーは、被覆組成物を後述する金型内に注入するに適した粘度に調整するための粘度調整剤としての機能を有し、かつウレタン(メタ)アクリレート中の重合性不飽和基とラジカル重合し、均質な硬化被膜を形成させるために配合する。

【0021】ラジカル重合性モノマーとしては、例えばメチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、t-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、n-ノニル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、2-ジシクロペンテノキシエチル(メタ)アクリレート、メトキシエチル(メタ)アクリレート、エトキシエチル(メタ)アクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレート、メトキシエトキシエチル(メタ)アクリレート、エトキシエトキシエチル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリロイルモルホリン等の(メタ)アクリレートモノマー、及びスチレン、ビニルトルエン、N-ビニル-2-ピロリドン、N-ビニルイミダゾール、N-ビニルカプロラクタム、酢酸アリル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、安息香酸ビニル等のビニルモノマーを使用することができる。

【0022】また被覆組成物の硬化速度、被膜硬度等の性能を向上させるため、ラジカル重合性モノマーとして多官能(メタ)アクリレートも使用することができる。該多官能(メタ)アクリレートの具体例としては、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルホルマール、(1,3,5-トリアクリロイルヘキサヒドロ-S-トリアジン)、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレートなどがあげられる。

【0023】ビヒクル成分(A)は、以上説明したウレタン(メタ)アクリレート、熱可塑性高分子およびラジカル重合性モノマーから構成されるものである。なお、ウレタン(メタ)アクリレートは、ビヒクル成分(A)中、10~70重量%配合するのが適当であり、前記範囲より少ないと得られる被膜の硬度が得にくくなり、ま

た耐薬品性、耐水性等も低下し、さらに成形物に対する付着性も低下する傾向にあり、一方前記範囲より多過ぎると被覆組成物の粘度が高くなり、後述する顔料の分散性が低下し、また金型内に注入する際の流動性が低下する傾向にあるので、いずれも好ましくない。特に好ましい範囲は、25～50重量%である。

【0024】また熱可塑性高分子は、ビヒクル成分

(A) 中、5～50重量%配合するのが適当であり、前記範囲より少ないと得られる被膜の成形物に対する付着性が低下する傾向にあり、一方前記範囲より多過ぎると得られる被膜の硬度が低くなり、また耐薬品性、耐水性等が低下する傾向にあるので、いずれも好ましくない。特に好ましい範囲は、10～30重量%である。

【0025】またラジカル重合性モノマーは、ビヒクル成分(A) 中、25～70重量%配合するのが適当であり、前記範囲より少ないと被覆組成物の粘度が高くなり、金型内に注入する際の流動性が低下し、また耐衝撃性等も低下し、一方前記範囲より多過ぎると重合硬化時、体積収縮により成形物にソリが発生したり、被膜内部の収縮応力により付着性が低下し、さらに硬度、耐薬品性、耐水性、耐候性等も低下するのでいずれも好ましくない。特に好ましい範囲は35～60重量%である。

【0026】本発明で使用される離型剤(B) は、硬化被膜が金型からスムーズに離型するために添加するものであるが、その種類としては亜鉛、アルミニウム、マグネシウム、カルシウムなどのステアリン酸塩やレシチン、アルキルフォスフェート等が代表的なものとして挙げられるが、これらに限定されるものではない。なお離型剤(B) は、被覆組成物中0.05～4重量%配合するのが適当である。

【0027】本発明で使用される重合開始剤(C) は、フリーラジカルを発生し、前記ビヒクル成分を重合させ、被膜を硬化させるために配合する。重合開始剤としては、ターシャリーブチルパーベンゾエイト、ターシャリーブチルパーオクトエイト、メチルエチルケトンパーオキシド、ターシャリーブチルペルベンゾエイト、ジクミルペルオキシド、クミルハイドロパーオキシド、過酸化ジアセチル、過酸化カプリリル、ターシャリーブチルハイドロパーオキシド等が代表的なものとして挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0028】なお、重合開始剤(C) は、前記ビヒクル成分に対し0.1～5重量%配合するのが適当である。本発明の被覆組成物は、以上説明したビヒクル成分

(A)、離型剤(B) 及び重合開始剤(C) を必須構成成分とし、さらに必要に応じ顔料や硬化促進剤、分散剤、沈降防止剤、流動助剤、重合禁止剤、紫外線吸収剤等の各種添加剤を配合したものから構成される。

【0029】前記顔料は、クリヤーの場合、必ずしも配合する必要はないが、成形物を着色し、美観をもたせたり、被膜硬化に伴う収縮応力を分散させ、成形物との付

着性を向上させたり、成形物表面に存在する巣穴等を充填し、表面の微小な凹凸を平滑にしたり、さらには導電性等の機能をもたせる目的で配合するのが望ましい。なお、顔料は、被膜の硬化性に悪影響を及ぼさず、変色しにくいものであれば、従来から通常プラスチック用、塗料用に使用されている着色顔料、体質顔料を特に制限なく用いることが出来る。

【0030】着色顔料の具体例としては、白色系では酸化チタン、黄色系ではベンジジンエロー、チタンエロー、ハンザエロー；橙色系ではモリブデートオレンジ、黄鉛、ベンジジンオレンジ；赤色系ではキナクリトン、マルーン；黒色系ではカーボンブラック、酸化鉄等の粉末状顔料あるいはフレーク状のアルミニウム、銅、ステンレス、マイカ、グラファイト、窒化チタニウム等の鱗片状顔料を代表的なものとして挙げる事ができる。

【0031】また体質顔料としては炭酸カルシウム、タルク、硫酸バリウム、水酸化アルミニウム、クレイ、各種樹脂粉末等を代表的なものとして挙げる事ができる。顔料は前記目的に応じ被覆組成物中任意量を配合することが可能であるが、通常着色顔料の場合、40重量%まで、体質顔料の場合50重量%までが適当であり、両者を併用する場合は65重量%まで配合するのが適当である。次に本発明の被覆組成物を型内被覆する方法について説明する。

【0032】本発明で使用する繊維強化プラスチック成形材料は、SMC、BMC、FRTP、スタンプブルシート等の従来から公知のものが特に制限なく利用出来る。具体的には不飽和ポリエステル樹脂系、エポキシアクリレート樹脂系、フェノール樹脂系、エポキシ樹脂系等の熱硬化性樹脂あるいはポリオレフィン樹脂系、ポリスチレン樹脂系、ポリカーボネート樹脂系等の熱可塑性樹脂をマトリックスとする、前述の繊維強化プラスチック成形材料が代表的なものとして挙げられる。

【0033】成形方法としては金型内で成形する従来の方法が特に制限なく利用出来るが、好適には特開昭61-273921号、特公昭55-9291号公報に記載の方法がある。すなわち、一方の金型が他方の金型（以下、便宜上前者を「下型」、後者を「上型」という。）内に嵌合することにより、目的とする成形物の形状を有するキャビティー空間を形成する金型内に前述の繊維強化プラスチック成形材料を入れ、嵌合せ金型内で成形する。すなわち成形材料が熱硬化性樹脂をマトリックスとしている場合は、金型内で加熱・加圧し、成形材料をフローさせるとともに熱硬化反応させ、目的とする形状に成形する。成形加熱温度は、成形時間、成形材料の種類等により任意に決定されるが通常130～200℃が適当であり、成形材料を入れる前に予め金型を前記温度にセットし、後述する硬化被膜が得られるまで該温度に維持するようにしておくのが望ましい。

【0034】成形圧力は、加熱温度、成形材料の種類等により任意に決定されるが、通常 $50 \sim 200 \text{ kg/cm}^2$ が適当である。成形時間は、成形材料が完全に熱硬化反応完了するまでもよいが後述する被覆組成物を注入した際、成形物の形状を損わない程度の強度に硬化していればよく、通常 $40 \sim 200$ 秒程度が適当である。

【0035】一方成形材料が熱可塑性樹脂をマトリックスとしている場合は、あらかじめ加熱オーブン等により加熱軟化させた材料を金型内で加圧し、成形材料をフローさせるとともに目的とする形状に成形し、後述する被覆組成物を注入した際、成形物の形状が損わない程度の強度に硬化させる。このようにして成形物を硬化させた後、上型を成形物の表面から、分離して後述する所望の硬化被膜厚よりも大きい、前記金型の嵌合を離脱させるには不十分なギャップを与えた後、もしくは金型を嵌合した状態で前記成形圧力を維持したまま、又は該圧力を減圧した後、所望の膜厚、好ましくは $10 \sim 1000 \mu\text{m}$ の硬化被膜が得られるだけの量の被覆組成物を上型と成形物表面の間に注入（射出注入）する。

【0036】次いで、成形材料が熱硬化性樹脂をマトリックスとしている場合は、加熱温度を前記温度にほぼ保持しながら、被覆組成物が均一に成形物表面を覆い、浸透するよう約 $10 \sim 140 \text{ kg/cm}^2$ に（再）加圧し、硬化被膜が形成するまで、通常約 $30 \sim 120$ 秒程度維持する。一方成形材料が熱可塑性樹脂をマトリックスとしている場合は、成形物が再軟化せず、かつ被覆組成物が硬化する温度、例えば $60 \sim 160^\circ\text{C}$ に金型温度を保持しながら、被覆組成物が均一に成形物表面を覆い、浸透するよう約 $10 \sim 140 \text{ kg/cm}^2$ に（再）加圧し、硬化被膜が形成するまで、通常約 $30 \sim 150$ 秒程度維持する。なお、この場合は、被覆組成物の硬化温度が低い程望ましいのでナフテン酸コバルト、アミン等の硬化促進剤を併用してもよい。

【0037】このようにして成形物表面に硬化被膜が形成された後、金型を開き、成形物を取り出すことにより、保護被膜を有する成形物が得られる。

【0038】

【発明の効果】本発明の型内被覆組成物は、繊維強化プラスチック成形物表面のピンホール等の表面欠陥をカバーし、外観品質を改良しかつ付着性、耐候性、耐水性、耐薬品性等に優れた被膜が形成出来るので、プライマーとしての機能だけでなく、上塗りとしての機能をも合せ持ち、1コート仕上げ可能となり、従来の型内被覆組成物では得られない画期的なものといえる。

【0039】

【実施例】以下、本発明を実施例により、さらに詳細に説明する。なお実施例中「部」、「%」は重量基準である。

（ウレタン（メタ）アクリレート溶液の調製）

合成例 1 ～ 2

表 1 に示す量の、（A）成分と希釈モノマー（ラジカル重合性モノマー）に、（A）～（C）成分の合計量 100 部あたり 0.02 部となる量のジブチル錫ジラウレート（E）成分を滴下し、 40°C に保ちつつ、表 1 に示す量の（F）成分を滴下し、十分な時間反応させた後、表 1 に示す量の（C）成分に（A）～（C）成分の合計量 100 部あたり 0.1 部となる量のハイドロキノン（G）を溶解させたものを滴下して、さらに十分な時間 75°C で加熱撹拌を続けウレタン（メタ）アクリレートの溶液（UA-1、2）を得た。

合成例 3 ～ 4 及び比較合成例 1

表 1 に示す量の、（A）成分と希釈モノマーに、（A）～（C）成分の合計量 100 部あたり 0.02 部となる量のジブチル錫ジラウレートを仕込み、 40°C に保ちつつ、表 1 に示す量の（B）成分および（C）成分に（A）～（C）成分の合計量 100 部あたり 0.1 部となる量のハイドロキノンを溶解させたものを滴下して、さらに十分な時間 75°C で加熱撹拌を続けウレタン（メタ）アクリレートの溶液（UA-3、4、5）を得た。

【0040】

【表 1】

ウレタン(メタ)アクリレートの合成例、比較合成例

ウレタン アクリレート	合成例 および 比較合成例	(A) 成分 ジイソシアネート化合物		(B) 成分 ジオール化合物		(C) 成分 ヒドロキシ基含有(メタ)アクリレート			希釈モノマー	
		種類	モル数	種類	モル数	種類	モル数	重量	種類	%
UA 1	合成例 1	A-1	3	B-1	1	C-1	4.1	244	メタ	10
UA 2	合成例 2	A-2	2	B-2	1	C-2	2.1	273	メタ	10
UA 3	合成例 3	A-3	3	B-3	1	C-3	4.1	533	メタ	10
UA 4	合成例 4	A-1	1.3	B-1	1	C-3	1.0	130	メタ	10
UA 5	比較合成例 1	A-4	2	B-4	1	C-2	2.1	273	メタ	10

- 【0041】A-1： 3-イソシアナトメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート
A-2： ビス(4-イソシアナトシクロヘキシル)メタン
A-3： 1,3-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン
A-4： ビス(4-イソシアナトフェニル)メタン
B-1： 2,2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパン
B-2： 2,2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパンのエチレンオキサイド付加物(平均分子量1000)
B-3： 2,2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパンのγ-ブチロラクトン付加物(平均分子量

500)

B-4： 2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンのエチレンオキサイド付加物(平均分子量1000)

C-1： 2-ヒドロキシエチルアクリレート

C-2： 2-ヒドロキシエチルメタクリレート

C-3： 3-ヒドロキシプロピルアクリレート

(熱可塑性高分子の調製)

合成例 1

- 10 脱イオン水を1000重量部、ポリビニルアルコールを2.2重量部、を混合し、冷却管、攪拌機、温度計備え付きの反応容器に投入し、次いでメチルメタクリレート600重量部、ブチルメタクリレート400重量部、過酸化ベンゾイル30重量部を混合し反応容器に投入した。攪拌回転数を350rpmに保ち、反応容器の外部から温水で加熱し反応容器内の温度を88℃まで昇温し懸濁重合を始めた。内温が88℃に到達してから約2時間後内温と外温が逆転した。次いで内温88℃を約1時間保持し重合を終えた。そして、水冷により約40℃以下まで冷却し樹脂(P-1)を得、約24時間乾燥した。得られた樹脂は白色透明であった。そのTgは、50℃であった。
- 20

合成例 2

合成例1におけるメチルメタクリレート600重量部、ブチルメタクリレート400重量部をメチルメタクリレート700重量部、エチルアクリレート300重量部に変えた以外は同じにして同様に重合し、白色透明の樹脂(P-2)を得た。そのTgは、55℃であった。

実施例1～6及び比較例1～4

- 30 表2に示す成分(但し、重合開始剤除く)を練合分散し、使用直前に重合開始剤を添加し、被覆組成物A～Jを調製した。得られた各被覆組成物を使用して、特開昭61-273921号公報記載の成形装置、成形方法に従って被膜を有する成形物を以下の条件にて製造した。
- 【0042】長さ250mm、巾150mm、高さ50mmのクロムメッキを施した箱型試験金型を用い、成形温度を上型150℃、下型145℃に設定した。まず、下型上に不飽和ポリエステル系熱硬化性ガラス繊維強化プラスチック成形材料(ガラス繊維含有量30%)であるSMC材料を350gセットし、成形圧130kg/cm²、成形時間50秒の条件下で成形した。
- 40

【0043】次いで成型圧を減圧させた後、前記各被覆組成物25gを上型を成形物間に注入し、成形圧70kg/cm²に加圧し、90秒間維持した。次いで金型を開き、成形物を取り出した。その結果、被膜(膜厚約120μm)で覆われた成形物が得られた。得られた被膜につき、被膜外観、硬度、付着性、耐薬品性、耐水性、耐候性及び耐衝撃性の性能試験を行ない、その結果を表2の下欄に示した。

- 50 【0044】表2の性能試験結果から明らかに通り、本

発明の型内被覆組成物を使用して得られた被膜は、外観がなく、また付着性、耐薬品性、耐水性、耐候性、耐衝撃性等に優れていた。一方ウレタン（メタ）アクリレートとして脂肪族の環構造を持たないものを使用した比較例 1 は、付着性、耐候性等が不良であった。またビヒクル成分としてウレタン（メタ）アクリレートを過剰に配合した比較例 2 は被膜外観が不良であった。また熱可塑

性高分子を配合しなかった比較例 3 は、付着性、耐衝撃性等が不良であった。またラジカル重合性モノマーを過剰に配合した比較例 4 は付着性、耐水性、耐候性等が不良であった。

【 0 0 4 5 】

【 表 2 】

被 覆 組 成 物 及 び 性 能 試 験 結 果

	実 施 例						比 較 例			
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4
被覆組成物No.	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
ウレタン（メタ）アクリレート溶液UA1	20.0				15.0	30.0		40.0	25.0	9.0
" UA2		20.0								
" UA3			25.0							
" UA4				25.0						
" UA5							20.0			
熱可塑性高分子P-1	5.0	5.0	10.0		5.0	5.0	5.0	5.0		5.0
" P-2				10.0						
スチレン	25.0	25.0	24.0		30	15.0	25.0	5.0	25.0	36.0
ヒドロキシエチルメタクリレート				24.0						
酸化チタン	20.0	20.0	15.0	15.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
カーボンブラック	0.5	0.5			0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
タルク			23.5	23.5						
炭酸カルシウム	27.0	27.0			27.0	27.0	27.0	27.0	27.0	27.0
離型剤	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
重合阻止剤	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
ターシャリーブチルパーベンゾエート	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
被膜外観 注1)	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	不合格	合格	不合格
硬 度 注2)	H	H	2H	H	F	F	H	2H	HB	F
付着性 注3)	0/100	0/100	0/100	0/100	0/100	0/100	100/100	0/100	100/100	100/100
耐薬品性 注4)	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	不合格
耐水性 注5)	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	不合格
耐候性 注6)	合格	合格	合格	合格	合格	合格	不合格	合格	合格	不合格
耐衝撃性 注7)	合格	合格	合格	合格	合格	合格	不合格	合格	合格	不合格

【 0 0 4 6 】 注 1) 被膜外観を目視判定

合格：平滑で均質 不合格：色ムラ、流れ模様、ソリ等の異常発生

注 2) 鉛筆硬度

注 3) 2mm角ゴバン目 1 0 0 個におけるセロファンテープによる剥離試験による剥離数

注 4) 1 N 硫酸水溶液による室温スポット 2 4 時間後の被膜状態を目視判定

合格：異常なし 不合格：フクレ、変色等異常発生

注 5) 水中 (4 0 ° C) に、2 4 0 時間浸漬後の被膜状態

を目視判定

合格：異常なし 不合格：フクレ、変色等異常発生

注 6) サンシャインウェザオメーターにて 3 0 0 時間促進耐候性試験後の被膜状態を目視判定

合格：異常なし 不合格：変色、プリスター、光沢低下等異常発生

注 7) デュボン衝撃性試験 (5 0 0 g / c m) 後の被膜状態を目視判定

合格：ワレ無 不合格：ワレ発生

フロントページの続き

- (72)発明者 新本 雅樹
愛知県名古屋市東区砂田橋 4 - 1 - 6 0
三菱レイヨン株式会社商品開発研究所内
- (72)発明者 高松 幸茂
愛知県名古屋市東区砂田橋 4 - 1 - 6 0
三菱レイヨン株式会社商品開発研究所内
- (72)発明者 大林 美奈
愛知県名古屋市東区砂田橋 4 - 1 - 6 0
三菱レイヨン株式会社商品開発研究所内
- (72)発明者 藤井 聡
愛知県春日井市岩成台 1 0 - 1 8 - 5
- (72)発明者 米持 建司
愛知県小牧市小松寺 6 3 1 - 1
- (72)発明者 西本 宗宏
愛知県岩倉市旭町 2 - 1 1 ドリームハイ
ツ 1 1 - B 号室